

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 許出願公開番号

特開平6-329988

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 11 月 29 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 183/04	PMT			
G 0 2 B 1/04		8807-2K		
1/10	Z	8807-2K		

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平5-141155	(71) 出願人	000004112 株式会社ニコン 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号
(22) 出願日	平成 5 年 (1993) 5 月 21 日	(72) 発明者	堀部 敏彦 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内
		(72) 発明者	執印 智哉 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内
		(72) 発明者	渡邊 浩二 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内
		(74) 代理人	弁理士 佐藤 正年 (外 1 名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング組成物及びプラスチック基材

(57) 【要約】

【目的】 耐擦傷性、表面硬度、不脱性、透明性、帯電防止性、染色性、耐熱性、耐水性、耐薬品性等に優れたコーティング層とそれを備えたプラスチック基材を提供する。

【構成】 一般式： $R^1_a R^2_b Si (OR^3)_{4-(a+b)}$  で表わされる有機ケイ素化合物またはその加水分解物と、酸化チタンと酸化アンチモンの複合コロイドのゾルとを主として含有したコーティング組成物。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a)一般式： $R^1aR^2bSi(OR^3)_4-(a+b)$  (但し、式中、 $R^1$ は官能基又は不飽和二重結合を有する炭素数4〜14の有機基であり、 $R^2$ は炭素数1〜6の炭化水素基又はハロゲン化炭化水素であり、 $R^3$ は炭素数1〜4のアルキル基、アルコキシアルキル基又はアシル基であり、aは0又は1であり、bは0〜2であり、且つa+bは1又は2である。)で表わされる有機ケイ素化合物またはその加水分解物、および (b) 酸化チタンと酸化アンチモンの複合コロイドのゾル、を主として含有してなることを特徴とするコーティング組成物。

【請求項2】 一般式： $M[CH_2N(CH_2COO)_2]_2Na_c$  で表される金属錯体化合物 (但し、式中、Mは、Zn、Mn、Mg、Fe、Cu、Co、Ca、Bi、Alであり、cは1又は2である。)を更に含有してなることを特徴とする請求項1に記載のコーティング組成物。

【請求項3】 プラスチック基材表面に、(a)一般式： $R^1aR^2bSi(OR^3)_4-(a+b)$  (但し、式中、 $R^1$ は官能基又は不飽和二重結合を有する炭素数4〜14の有機基であり、 $R^2$ は炭素数1〜6の炭化水素基又はハロゲン化炭化水素であり、 $R^3$ は炭素数1〜4のアルキル基、アルコキシアルキル基又はアシル基であり、aは0又は1であり、bは0〜2であり、且つa+bは1又は2である。)で表わされる有機ケイ素化合物またはその加水分解物、および (b) 酸化チタンと酸化アンチモンの複合コロイドのゾル、を主として含有するコーティング層が形成されてなることを特徴とするプラスチック基材。

【請求項4】 請求項3のプラスチック基材において、前記コーティング層に、一般式： $M[CH_2N(CH_2COO)_2]_2Na_c$  で表される金属錯体化合物 (但し、式中、Mは、Zn、Mn、Mg、Fe、Cu、Co、Ca、Bi、Alであり、cは1又は2である。)が含有されていることを特徴とするプラスチック基材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、プラスチック成形物用のコーティング組成物及びプラスチック基材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に、プラスチック基材は、軽量で、易加工性、耐衝撃性等のかなり有用な特色を備えているが、その反面、硬度が不十分で傷がつき易い、溶媒に侵され易い、帯電して埃を吸着する、耐熱性が不十分である等の欠点も備えている。

【0003】 従来より、プラスチックレンズ基材のこのような欠点を解消するために、様々なプラスチックレンズ基材の開発がなされてきたにもかかわらず、プラスチック基材の成分を工夫するだけでは、十分に従来の欠点を

2

解消するものが得られていなかった。

【0004】 そこで、プラスチック基材の表面に、プラスチック基材の欠点を補うような、ある特有の性質を持たせた層を形成させて、プラスチック基材の性能を向上させるコーティング組成物の提案がなされ、数多くの保護コーティング組成物が提案されてきた。

【0005】 その中に、無機系に近く、硬い塗膜を与えるコーティング組成物として「有機硅素化合物又はその加水分解物を主成分とするコーティング組成物」(特開昭52-11261号)提案されている。

【0006】 上記のコーティング組成物によって形成されたコーティング層は、プラスチック基材の性能をかなり向上させるものであるが、耐擦傷性(傷つき易さ)が低いという難点がある。よって、最近では、この難点を解消するために、コロイド状に分散させたシリカゾルを上記コーティング組成物に含有させることにより、コーティング層を形成させた時に耐擦傷性が向上するコーティング組成物(特開昭53-111336号)が提案されている。

20 【0007】 また、シリカゾルを使用する代わりに酸化チタン使用したコーティング組成物(特開昭63-275682号)及び酸化アンチモンを使用したコーティング組成物(特開昭62-151801号)も提案されている。

【0008】 これは、次の一般式で表される表わされる有機ケイ素化合物またはその加水分解物(以後(a)成分と記す)と酸化チタン又は酸化アンチモン(b)成分とをコーティング組成物とするものである。

30 【0009】 一般式： $R^1aR^2bSi(OR^3)_4-(a+b)$  (但し、式中、 $R^1$ は官能基又は不飽和二重結合を有する炭素数4〜14の有機基であり、 $R^2$ は炭素数1〜6の炭化水素基又はハロゲン化炭化水素であり、 $R^3$ は炭素数1〜4のアルキル基、アルコキシアルキル基又はアシル基であり、a及びbはそれぞれ0又は1であり、且つa+bは1又は2である。)

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前述のシリカゾルを添加したコーティング組成物によりプラスチック基材表面にコーティング層を形成させた場合、プラスチック基材表面に干渉縞が発生し、プラスチック基材の見栄えを悪くするという問題が発生した。

【0011】 さらに、上記酸化チタンゾルにおいても、単独ではゾルとして存在することができ、屈折率が高いので好ましいものであるが、コーティング組成物の組成として使用した時、(a)成分とは安定に存在することができないという問題があった。

【0012】 さらに、(a)成分と酸化チタンゾルを含有させたコーティング組成物によりコーティング層を形成させると、コーティング層の耐水性に問題が発生した。

【0013】また、上記酸化アンチモンゾルは、単独ではゾルとして存在することができ、比較的屈折率も高いものであり、さらに、コーティング組成物の組成として使用した時に、(a)成分とも安定に存在することができるものであるが、(a)成分と酸化アンチモンゾルを含有させたコーティング組成物により形成したコーティング層は、屈折率が十分に高くないという問題があった。

【0014】さらに、一般に、プラスチック基材表面に、目的に応じたコーティング層を形成させた後に、反射防止膜を形成させることが多い。しかし、コーティング層上に反射防止膜が存在することによって、プラスチック基材表面に反射色が発生し、この反射色の影響でプラスチック基材表面に色ムラが発生するというコーティング層形成後の問題があった。

【0015】本発明は、このような従来のコーティング組成物及びプラスチック基材の問題を解決するものであって、プラスチック基材表面にコーティング層を形成させた時に、十分な屈折率が得られ、干渉縞が発生せず、かつ、コーティング層上に反射防止膜を形成させることによって生じる反射色による色ムラが発生しないコーティング組成物及びプラスチック基材を提供することを目的とする。

【0016】なおかつ、従来からの問題であるコーティング層の耐擦傷性、表面硬度、不溶性、透明性、帯電防止性、染色性、耐熱性、耐水性、耐薬品性等の向上したコーティング組成物及びプラスチック基材を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成すべく、本願の請求項1に係る発明は、(a)一般式： $R^1R^2Si(OR^3)_4-(a+b)$  (但し、式中、 $R^1$ は官能基又は不飽和二重結合を有する炭素数4〜14の有機基であり、 $R^2$ は炭素数1〜6の炭化水素基又はハロゲン化炭化水素であり、 $R^3$ は炭素数1〜4のアルキル基、アルコキシアルキル基又はアシル基であり、 $a$ は0又は1であり、 $b$ は0〜2であり、且つ $a+b$ は1又は2である。)で表わされる有機ケイ素化合物またはその加水分解物、及び(b)酸化チタンと酸化アンチモンの複合コロイドのゾル、を主として含有してなるコーティング組成物を提供するものである。

【0018】また、本願の請求項2に係る発明は、請求項1のコーティング組成物において、一般式： $M[CH_2N(CH_2COO)_2]_2Na$ で表される金属錯化合物(但し、式中、 $M$ は、 $Zn$ 、 $Mn$ 、 $Mg$ 、 $Fe$ 、 $Cu$ 、 $Co$ 、 $Ca$ 、 $Bi$ 、 $Al$ であり、 $c$ は1又は2である。)を更に含有してなるコーティング組成物を提供するものである。

【0019】さらに、本願の請求項3に係る発明は、プラスチック基材表面に、(a)一般式： $R^1R^2Si$

( $OR^3$ ) $4-(a+b)$  (但し、式中、 $R^1$ は官能基又は不飽和二重結合を有する炭素数4〜14の有機基であり、 $R^2$ は炭素数1〜6の炭化水素基又はハロゲン化炭化水素であり、 $R^3$ は炭素数1〜4のアルキル基、アルコキシアルキル基又はアシル基であり、 $a$ は0又は1であり、 $b$ は0〜2であり、且つ $a+b$ は1又は2である。)で表わされる有機ケイ素化合物またはその加水分解物と、(b)酸化チタンと酸化アンチモンの複合コロイドのゾル、とを主として含有するコーティング層が形成されてなるプラスチック基材を提供するものである。

【0020】また、本願の請求項4に係る発明は、請求項3のプラスチック基材において、前記コーティング層に、一般式： $M[CH_2N(CH_2COO)_2]_2Na$ で表される金属錯化合物(但し、式中、 $M$ は、 $Zn$ 、 $Mn$ 、 $Mg$ 、 $Fe$ 、 $Cu$ 、 $Co$ 、 $Ca$ 、 $Bi$ 、 $Al$ であり、 $c$ は、1又は2である。)が更に含有されているプラスチック基材を提供するものである。

【0021】

【作用】本発明の請求項1に係るコーティング組成物は、次の一般式で表わされる有機ケイ素化合物またはその加水分解物(以後(a)成分と記す)と、酸化チタンと酸化アンチモンの複合コロイドのゾル(以後(b)成分と記す)とを主として含有してなるものであるため、プラスチック基材表面にコーティング層を形成させた時に、十分な屈折率が得られ、干渉縞が発生せず、かつ、コーティング層上に反射防止膜を形成させることによって生じる反射色による色ムラが発生しないコーティング組成物を得ることができる。

【0022】一般式： $R^1R^2Si(OR^3)_4-(a+b)$  (但し、式中、 $R^1$ は官能基又は不飽和二重結合を有する炭素数4〜14の有機基であり、 $R^2$ は炭素数1〜6の炭化水素基又はハロゲン化炭化水素であり、 $R^3$ は炭素数1〜4のアルキル基、アルコキシアルキル基又はアシル基であり、 $a$ は0又は1であり、 $b$ は0〜2であり、且つ $a+b$ は1又は2である。)

【0023】更に、従来のコーティング層の持つ欠点、例えば、耐擦傷性、表面硬度、不溶性、透明性、帯電防止性、染色性、耐熱性、耐水性、耐薬品性等の向上したコーティング組成物を得ることができる。

【0024】これは、本発明のコーティング組成物が、酸化チタンと酸化アンチモンの複合コロイドのゾルである(b)成分を含有しているため、酸化チタンと酸化アンチモンを各々単独で利用した場合の両者の欠点を補って、好ましい性質を引き出すことができるためである。

【0025】本発明の前記複合コロイドのゾルは、例えば、酸化チタンと酸化アンチモンの複合した微粒子を水又は有機溶媒又は、水と有機溶媒の混合液に分散させたコロイド溶液であり、適当なアルカリ、好ましくは、有機アミンを添加して安定化させたものを用いる。

【0026】また、本発明のコーティング組成物中の酸

5

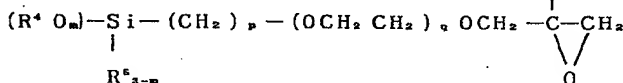
化チタンと酸化アンチモンの複合コロイドのゾルである (b) 成分は、酸化チタンを核としてその周りに多数の酸化アンチモンが被覆している状態のものを用いる。

【0027】前記複合コロイドの径は、1~200nm の範囲内であるが、好ましくは、5~100nm の範囲のものを用いる。前述の範囲よりも前記複合コロイドの径が小さいと、ゾル自身の安定性も悪く、効果も小さく、製造が困難である。逆に、前述の範囲よりも前記複合コロイドの径が大きいと、コーティング組成物の安定性、塗膜の透明性、平滑性等が低下する。

【0028】また酸化チタンと酸化アンチモンの割合は、各々の欠点を補いつつ、さらに長所を活かすために、酸化チタン100重量部に対し、酸化アンチモン2~100重量部、好ましくは、5~30重量部が用いられる。これより比率が小さいと、(a) 成分と混合した時に、複合コロイドの安定性に欠けてしまい、逆に、これより比率が大きいと、コーティング組成物の屈折率に問題が生じる。

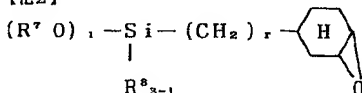
【0029】つまり、例えば酸化チタンゾルは、単独ではゾルとして存在することができ、屈折率も高いので好ましいものであるが、コーティング組成物の組成として使用した場合では、物質の本質的性質により、コーティング組成物に含まれる有機ケイ素化合物またはその加水分解物である (a) 成分とは安定に存在することができなかった。

【0030】さらに、有機ケイ素化合物またはその加水分解物である (a) 成分と酸化チタンゾルを含有させたコーティング組成物によりコーティング層を形成させると、コーティング層の耐水性に問題があった。



【0037】但し、式中R<sup>4</sup> は1~4のアルキル基、アルコキシアルキル基又はアシル基、R<sup>5</sup> は炭素数1~6の炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、R<sup>6</sup> は水素又はメチル基、mは2又は3、pは1~6、qは0~2である。

【0038】  
【化2】



【0039】但し、式中R<sup>7</sup> は1~4のアルキル基、アルコキシアルキル基又はアシル基、R<sup>8</sup> は炭素数1~4の炭化水素基又はハロゲン化炭化水素基、1は2又は

6

\* 【0031】また、例えば、五酸化アンチモンゾルは、単独ではゾルとして存在することができ、比較的屈折率も高いものであり、さらに、コーティング組成物の組成として使用した時に、有機ケイ素化合物またはその加水分解物である (a) 成分とも安定に存在することができるものであるが、(a) 成分と五酸化アンチモンゾルを含有させたコーティング組成物により形成したコーティング層は、屈折率が十分に高くなかった。

【0032】本発明のコーティング組成物では、コーティング組成物中に酸化チタンと酸化アンチモンを複合コロイドのゾルとして存在させているものであるため、単独で酸化チタンゾル又は酸化アンチモンゾルを使用した時の欠点を補って、好ましい性質を引き出すことができる。

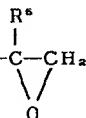
【0033】そのため、本発明のコーティング組成物によりコーティング層を形成した時には、屈折率の好ましいプラスチック基材が得られるのは勿論、(a) 成分の存在下において安定であって、耐水性等の問題のないコーティング組成物を得ることができる。

【0034】ところで、本発明のコーティング組成物中の (a) 成分は、次の化1及び化2の式にその構成を示すが、有機ケイ素化合物の一種であり、加水分解後、脱水縮合してオリゴマーになる。

【0035】さらにその構成は、Si原子にOR<sup>3</sup> 基が3個結合している3官能の有機ケイ素化合物が好ましい。勿論、OR<sup>3</sup> 基が2個Si原子に結合している2官能の有機ケイ素化合物も、使用することができる。

【0036】

【化1】



※3、rは1~4である。

【0040】前記有機ケイ素化合物は、一種類のみを使用してもよいが、二種類以上を混合して使用すれば、様々な目的に応じた塗膜を行うことが可能である。この場合、異なる3官能の前記有機ケイ素化合物を、混合して使用してもよいし、2官能と3官能の前記有機ケイ素化合物を混合して使用してもよい。尚、2官能の前記有機ケイ素化合物を (a) 成分として使用する時には、3官能の前記有機ケイ素化合物と混合することが好ましい。

【0041】ところで、(a) 成分の前記有機ケイ素化合物中のR<sup>1</sup> は、官能基としてエポキシ基を有するものが好ましい。これらはエポキシシランと呼ばれ、例えば、前記3官能の有機ケイ素化合物では、r-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、r-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、r-グリシドキシプロピル

※50

7

ジメトキシエトキシシラン、 $r$ -グリシドキシプロピルトリアセトキシシラン、 $r$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $r$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0042】さらに、（a）成分の前記有機ケイ素化合物は、エポキシ基を含有するものが好ましいが、エポキシ基を含有しない前記有機ケイ素化合物であっても使用可能である。例えば、3官能の前記有機ケイ素化合物の場合では、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルジメトキシエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アミノメチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3，3，3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン等の各種トリアルコキシシラン、トリアシロキシシラン、あるいはジアルコキシアルコキシシラン化合物等が挙げられる。

【0043】また、2官能の前記有機ケイ素化合物の例としては、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン等が挙げられるが、これら2官能の前記有機ケイ素化合物を使用する時には3官能の化合物と混合することが望ましい。

【0044】ところで、4官能の前記有機ケイ素化合物も、他の官能数の前記有機ケイ素化合物又は/及びエポキシ基を含有する化合物と併用すれば使用することが可能である。勿論、上述のエポキシ基を含有していないが使用可能な前記有機ケイ素化合物等とも併用することが可能である。

【0045】また、4官能の前記有機ケイ素化合物としては、例えば、メチルシリケート、エチルシリケート、イソプロピルシリケート、 $n$ -プロピルシリケート、 $n$ -ブチルシリケート、 $t$ -ブチルシリケート、 $sec$ -ブチルシリケート等が挙げられる。

【0046】さらには、前記有機ケイ素化合物を加水分解し、この加水分解した化合物を含有したコーティング組成物とすれば、塗膜加工時の反応速度が増加し、効果温度が低下するため、効率的に塗膜加工が可能である。

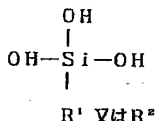
【0047】また、2～4官能の化合物の中で同一官能数の化合物を2種以上併用する場合、あるいは異なる官能数の化合物を2種類以上を併用する場合、加水分解後に併用してもよいし、加水分解前に併用して共加水分解を行ってもよい。加水分解によりHOR<sup>+</sup>なるアルコールが遊離され、化1及び化2に示した式の化合物は化3

8

または/及び化4に表された構造に相当するシラノールになる。

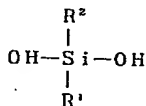
【0048】

【化3】



【0049】

【化4】



【0050】この、シラノールは、速やかに脱水縮合が進み、オリゴマーになるが、好ましくは、加水分解後1～24時間放置（養生）させると、この反応が十分に進むことになる。

【0051】また、請求項2に記載の発明に係るコーティング組成物においては、一般式： $M[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2]_2\text{Na}$  で表される金属錯体化合物（但し、式中、Mは、Zn、Mn、Mg、Fe、Cu、Co、Ca、Bi、Alであり、 $c$ は1又は2である。）を含有しており、この金属錯体化合物は、有機ケイ素化合物又はその加水分解物である（a）成分を重合させて、三次元網目構造の塗膜を形成させるため、非常に硬いコーティング層を効率よく形成させることができる。

【0052】上記金属錯体化合物の具体例として、例えば、エチレンジアミン四酢酸鉄、エチレンジアミン四酢酸アルミニウム、エチレンジアミン四酢酸亜鉛、エチレンジアミン四酢酸マンガン、エチレンジアミン四酢酸マグネシウム、エチレンジアミン四酢酸銅、エチレンジアミン四酢酸コバルト、エチレンジアミン四酢酸カルシウム、エチレンジアミン四酢酸ビスマス等が挙げられる。

【0053】また、これらの金属錯体化合物は、一種類で使用しても良いし、2種類以上混合して使用しても良い。

【0054】さらに、請求項3に記載の発明に係るプラスチック基材においては、プラスチック基材表面に、請求項1のコーティング組成物による層を形成してなるものであり、前記プラスチック基材表面に干渉縞が発生しないため見栄えが良い。さらに、前記プラスチック基材のコーティング層上に反射防止膜を形成させても、反射色が発生しないので、反射色の影響による色ムラが発生することがないプラスチック基材を得ることができる。

【0055】加えて、従来からの問題である耐擦傷性、

表面硬度、不錆性、透明性、帯電防止性、染色性、耐熱性、耐水性、耐薬品性等の観点に優れたプラスチック基材を得ることができる。

【0056】また、請求項4に記載の発明に係るプラスチック基材においては、請求項3のプラスチック基材において、その表面に形成されたコーティング組成物が、一般式： $M[CH_2N(CH_2COO)_2]_2Na$ で表される金属錯体化合物（但し、式中、Mは、Zn、Mn、Mg、Fe、Cu、Co、Ca、Bi、Alであり、cは1又は2である。）を含有しており、この金属錯体化合物は、（a）成分を重合させて、三次元網目構造の塗膜を形成させるので、非常に硬いコーティング層を効率よく形成させたプラスチック基材を得ることができる。

【0057】さらに、本発明においては、（a）成分を重合させて三次元網目構造の塗膜を形成させるうえで、時間を短縮させるために、必要に応じて、アミン類、各種金属錯体化合物、金属アルコキシド、有機金属錯、過塩素酸塩、有機酸又はその無水物、ルイス酸、ハロゲン化金属等の硬化触媒（但し、コーティング組成物の安定性を損なうものは好ましくない）をコーティング組成物と併用しても良い。

【0058】例えば、アミン類では、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、イソプロパノールアミン、エチレンジアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、モルホリン、トリエタノールアミン、ジアミノノラン、アミノエチルエタノールアミン、ジシリアルアミド、トリエチレンジアミン、2-エチル-4-メチルイミダゾール等が挙げられる。

【0059】また、各種金属錯体化合物は、一般式： $A_1X_nY_{3-n}$ （但し、式中、XはOL（Lは低級アルキル基）、Yは一般式 $M^1COCH_2COM^2$ （ $M^1$ 、 $M^2$ は低級アルキル基）、及び $M^1COCH_2COM^2$ に由来する配位子から選ばれる少なくとも一つで、nは0又は1又は2である。）で示されるアルミニウムキレート化合物を用いる。

【0060】例えば、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムビスエチルアセトアセトネート、モノアセチルアセトネート、アルミニウム-ジ-*n*-ブトキシド-モノエチルアセトアセトネート、アルミニウム-ジ-*i*-soproポキシド-モノメチルアセトアセトネート、クロムアセチルアセトネート、チタニウムアセチルアセトネート、コバルトアセチルアセトネート、鉄(III)アセチルアセトネート、マンガンアセチルアセトネート、ニッケルアセチルアセトネート、インジウムアセチルアセトネート等が挙げられる。

【0061】さらに、金属アルコキシドの例として、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ-*n*-ブトキシド、アルミニウムトリ-*n*-ブトキシド、テトラエトキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テ

トラ-*i*-プロポキシチタン等が挙げられる。

【0062】また、有機金属塩では、例えば、酢酸ナトリウム、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸スズ、また、過塩素酸塩では、例えば、過塩素酸マグネシウム、過塩素酸アンモニウム等が挙げられる。

【0063】さらに有機酸又はその無水物の例として、マロン酸、コハク酸、酒石酸、アジピン酸、アゼライン酸、マレイン酸、*O*-フタル酸、テレフタル酸、フマル酸、イタコン酸、オキザロ酢酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、1, 2-ジメチルマレイン酸無水物、無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、無水ナフタル酸等が挙げられる。

【0064】また、ルイス酸では、例えば、塩化第二鉄、塩化アルミニウムが挙げられ、また、ハロゲン化金属では、例えば、塩化第一スズ、塩化第二スズ、臭化スズ、塩化亜鉛、臭化亜鉛、臭化チタン、四塩化チタン、臭化トリウム、塩化ガリウム、塩化ハフニウム、塩化鉛、臭化鉛等が挙げられる。

【0065】ところで、上述の硬化触媒は、単独で使用しても目的に応じて2種類以上混合して使用しても良いものである。また、これら硬化触媒の他に、（a）成分のエポキシ基の開環重合を兼ねるものを使用することもできる。例えば、アルミニウムキレート化合物は、好ましい触媒の一つである。

【0066】さらに本発明においては、コーティング組成物を液状にするため、或は、粘度を低くするために、従来より公知である溶媒を使用しても良い。例えば、水、低級アルコール、アセトン、エーテル、ケトン、エステル等が挙げられる。

【0067】以上述べた成分の他に、様々な目的に応じて、各種添加剤を併用しても良い。例えば、pH調整剤、粘度調整剤、レベリング剤、つや消し剤、染料、顔料、安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等が挙げられる。

【0068】さらに、コーティング層の染色性を向上させる目的で、エポキシ樹脂その他の有機ポリマーを併用しても良い。エポキシ樹脂では、例えば、ポリオレフィン系エポキシ、シクロペンタジエンオキシド、シクロヘキセンオキシド、ポリグリシジルエステル等の脂環式エポキシ樹脂、ポリグリシジリエーテル、エポキシ化植物油、エポキシノボラック、グリシジルメタクリレートとメチルメタクリレートの共重合体、ポリオール、有機系樹脂、メラミン樹脂等が挙げられる。

【0069】また、塗布時におけるフローを向上させ、コーティング層の平滑性を低下させてコーティング層表面の摩擦係数を低下させるために、各種の界面活性剤を併用することも可能である。例えば、ジメチルジクロロヘキサンとアルキレンオキシドとのブロック又はグラフト共重合体、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。

【0070】ところで、本発明のコーティング組成物

は、好ましくは、 $n_e = 1.54$ 以上の中～高屈折率の樹脂により成形された「眼鏡レンズ」の傷付き防止膜として用いる。さらに、プラスチック基材に限らず、無機ガラス、木材、金属物品等にも使用しても良い。

【0071】また、コーティング手段は、好ましくは、刷毛塗り、浸漬、ローラー塗り、スプレー塗装、流し塗り等の製法を用いる。例えば、本発明のコーティング組成物を鋳型に塗布後、プラスチック基材となる原料を注型重合することによりコーティング層を形成させたプラスチック基材を得たり、別の方法として、プラスチック基材表面に本発明のコーティング組成物を塗布したのち、鋳型と密着させて塗膜を硬化させてコーティング層を形成させたプラスチック基材を得ても良い。

【0072】また、コーティング層の厚さは、乾燥後  $0.3\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 、好ましくは、 $0.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$  になるようにすると良い。

【0073】本発明のプラスチック基材は、コーティング組成物を塗布後、好ましくは、加熱して前記コーティング組成物を硬化させたものである。加熱温度は、約  $50^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$  であるが、好ましくは、 $80^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$  で行うとよい。

【0074】ところで、本発明のプラスチック基材は、好ましくは、ポリメチルメタクリレート及びその共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、ポリカーボネート、セルロースアセテート、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、CR-39の重合体等を用いる。

【0075】また、本発明のプラスチック基材の形態として、好ましくは、塊状物、綿材、フィルム等を用いる。

【0076】

【実施例】

(1) 予備組成物Aの調整

アグリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン248重量部を激しく攪拌しながら、0.05規定塩酸水溶液36重量部を一度に添加し、さらに1時間半攪拌を続けて、(a)成分に相当する加水分解物xを得た。

【0077】前述の加水分解物xに、溶媒として56.6重量部のエタノールと、53.4重量部のエチレングリコールを添加した後、硬化触媒として4.7重量部のアルミニウムアセチルアセトネートを加え、十分に混合して溶解させた溶液を予備組成物Aとした。

【0078】(2) 予備組成物Bの調整

アグリシドキシプロピルトリメトキシシラン212.4重量部を  $10^\circ\text{C}$  に保つようにして激しく攪拌しながら、0.01規定塩酸水溶液48.6重量部を徐々に滴下した。滴下を終了したら直ちに冷却を止めて、(a)成分に相当する加水分解物yを得た。

【0079】上記の加水分解物yに、溶媒として77.50

1重量部のエタノールと、3.7重量部のエチレングリコールを添加した後、硬化触媒として7.65重量部のアルミニウムアセチルアセトネートを加え、十分に混合して溶解させた溶液を予備組成物Bとした。

【0080】(3) 予備組成物Cの調整

前述の加水分解物x284重量部に、溶媒として56.6重量部のエタノールと、53.4重量部のエチレングリコールを添加した後、硬化触媒として4.0重量部のエチレンジアミン4酢酸アルミニウムを加え、十分に混合して溶解させた溶液を予備組成物Cとした。

【0081】(4) 予備組成物Dの調整

前述の加水分解物y261重量部に、溶媒として77.1重量部のエタノールと、3.7重量部のエチレングリコールを添加した後、硬化触媒として6.0重量部のエチレンジアミン4酢酸アルミニウムを加え、十分に混合して溶解させた溶液を予備組成物Dとした。

【0082】(5) コーティング組成物の調整

ガラス容器に、予備組成物A及びBを第1表に基づき、秤量して注入し、さらに、市販の二酸化チタンと五酸化アンチモンの複合コロイドのゾルを200重量部加え、0.45重量部のシリコーン系界面活性剤を添加し、十分に攪拌して混合し、コーティング組成物(I)を得た。

【0083】また、上記二酸化チタンと五酸化アンチモンの複合コロイドのゾルは、固形分20%のメタノール分散ゾルであり、複合コロイドの平均粒子径は  $10\text{nm} \sim 15\text{nm}$  であって、この複合コロイドの二酸化チタンと五酸化アンチモンの比率は、100重量部/20重量部 ( $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) を用いる。

【0084】同様に、ガラス容器に、予備組成物C及びDを第1表に基づき、秤量して注入し、さらに、上記市販の二酸化チタンと五酸化アンチモンの複合コロイドのゾルを200重量部加え、0.45重量部のシリコーン系界面活性剤を添加し、十分に攪拌して混合しコーティング組成物(II)を得た。

【0085】(6) 塗布

屈折率が  $n_e = 1.67$  である市販のポリウレタン系レンズに、浸漬法(上げ速度  $10\text{cm/分}$ )で上述のコーティング組成物(I)(II)を各々塗布し、 $100^\circ\text{C}$  で2時間加熱して塗膜を硬化させ、コーティング層を形成させた。

【0086】(7) 評価

上述の(6)で得たコーティング層を形成しているポリウレタン系レンズを用いて、以下に記す試験に供し、コーティング層の性能を評価した。

【0087】(イ) 耐摩擦試験

コーティング層表面をスチールワール#0000で擦り、傷つき難さを調べ、次のような基準で評価を行った。

◎・・・非常に強く擦っても傷がつかない。

13

○……強く擦っても傷がつかない。

△……強く擦ると少し傷がつく。

×……弱く擦っても傷がつく。

参考に、コーティング層を形成させていないポリウレタン系レンズの評価は、×であった。

【0088】(ロ) 外観

コーティング層状に一般的に使用されている反射防止膜を真空蒸着法により形成させ、反射色のムラを肉眼観察で調べ、次のような基準で評価を行った。

◎……反射色によるムラがない。

○……反射色によるムラがややある。

×……反射色によるムラが著しくある。

【0089】(ハ) 密着性

コーティング層表面にナイフで1mm角の基盤目(10\*

14

\*0マス)を作り、その後セロハン粘着テープ(商品名“セロテープ”ニチバン株式会社)を強く張りつけた後、テープの一端を持ち、90°方向に勢よく剥がした。その後、コーティング層表面の基盤の目が何個剥れたかを調べ、剥れた基盤の目の数をxとして $x/100$ で表わした。この場合、xが小さいほど密着性が良いということになる。

【0090】(ニ) 染色性

レンズを赤、黄、青の三色を混合した分散染料浴に90℃、30分間浸漬し、光線透過率を測定して染色性を調べた。

以上、(イ) (ロ) (ハ) (ニ) の結果を表1に示す。

【0091】

【表1】

実施例	予備組成物 3				イ	ロ	ハ	ニ (%)
	A	B	C	D				
1	0	100			○	○	0/100	73.0
2	10	90			○	○	0/100	67.7
3	20	80			○	○	0/100	63.2
4	30	70			○	○	0/100	58.4
5	40	60			○	○	0/100	49.3
6	50	50			○	○	0/100	41.6
7			0	100	○	○	0/100	73.6
8			10	90	○	○	0/100	68.2
9			20	80	○	○	0/100	63.5
10			30	70	○	○	0/100	58.8
11			40	60	○	○	0/100	49.9
12			50	50	○	○	0/100	42.2
比較例								
1		100			○	×	0/100	74.4
2		100			△	○	7/100	45.1

【0092】また、表1中の比較例1は、二酸化チタンと五酸化アンチモンの複合コロイドのゾルを使用する代わりに、市販のシリカゾル(平均粒子径が $13 \pm 1$  nmであり、固形分20%のメタノール分散ゾルである)を使用して調整したコーティング組成物によりコーティング層を形成させたポリウレタン系レンズを、同様に評価した結果である。

【0093】さらに、表1中の比較例2は、二酸化チタンと五酸化アンチモンの複合コロイドのゾルを使用する代わりに、市販の五酸化アンチモンゾル(平均粒子径が13 nmであり、固形分20%のゾル)を使用して調整したコーティング組成物によりコーティング層を形成させたポリウレタン系レンズを同様に評価した結果である。

【0094】

【発明の効果】本発明のコーティング組成物を、例えば、プラスチック基材に塗膜した後に、プラスチック基材表面に干渉縞が発生せず、かつ、反射色によるムラが※50

※発生しないコーティング層を形成させるコーティング組成物を得ることができる。

【0095】さらに、従来からの問題である耐擦傷性、表面硬度、耐摩耗性、透明性、耐熱性、耐水性、帯電防止性の向上したコーティング層を形成させるコーティング組成物を得ることができる。

【0096】また、本発明のコーティング組成物によりコーティング層を形成すると、コーティング層の伸びが大きく、基材が彎でもコーティング層表面に亀裂が発生する危険が著しく小さいものが得られ、さらに、コーティング層の表面反射率の大きなものが得られる。

【0097】加えて、コーティング層表面の滑り特性が良好(摩擦係数が低い)であり、コーティング層上に形成される反射防止膜、金属蒸着膜なども接着性が良好である。

【0098】さらに、本発明のコーティング組成物は、塗布し易く、使い易いのは勿論、組成物のボットライフが長く、さらには、硬化時の収縮が小さく、特に薄いフ



15

ィルム状の基材に塗布した時にカール等のトラブルがないものである。

【0099】また、一般式： $M[CH_2N(CH_2COO)_2]_2Na$ 。

で表される金属錯体化合物を含有させることにより、組成物の硬化時間が短縮され、効率よく三次元網目構造のコーティング層を形成させることが可能なコーティング組成物を得ることができる。

【0100】さらに、本発明のプラスチック基材は、表面に干渉縞が発生しないため見栄えが良く商品価値も上がる。また、前記プラスチック基材のコーティング層上

16

に反射防止膜を形成させても、反射色が発生しないので、反射色の影響による色ムラが発生することがないプラスチック基材を得ることができる。

【0101】本発明のプラスチック基材は、耐擦傷性、表面硬度、耐摩耗性、透明性、耐熱性、耐水性、帯電防止性が向上しているものであり、さらに、プラスチック基材表面の反射率が大きく、表面の滑り特性が良好（摩擦係数が低い）で、プラスチック基材表面に形成される反射防止膜、金属蒸着膜なども接着性が良好であるものである。

10

---

フロントページの続き

(72)発明者 小西 図志夫  
東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

(72)発明者 八代 透  
東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

(19) Patent Office of Japan (JP) (11) Publication of Patent Application

**JAPANESE PATENT APPLICATION (KOKAI)(A)**

**Hei-Sei 6-329988**

Int. CL. 5 ID Code Office Cont'l No.

(43) Publication: Hei-Sei 8 (1996) 5/28

C 09 D 183/04

F1  
PMT

G 02 B ¼

8807-2K

1/10

Z

8807-2K

Verification request: Not requested

Number of claims of the invention: 4 FD

Number of pages (total of 9)

---

(54) Name of the invention:

**Coating Composition And Plastic Substrate**

(21) Filed Number: Application Hei-Sei 5-141155

(22) Filed Date: Hei-Sei 5 (1993) 5/21

(71) Patent Assignee: Nikon Co. Ltd.

**JP 6-329988**

*[Note: Names, addresses, company names and brand names are translated in the most common manner. Japanese language does not have singular or plural words unless otherwise specified by a numeral prefix or a general form of plurality suffix.]*

**(54) Name of the Invention**

**Coating Composition and Plastic Substrate**

**(57) [Abstract]**

**[Goal]**

The goal of the present invention is to suggest a coating layer that has excellent scratch resistance properties, surface hardness properties, inflexibility, transparency, antistatic properties, coloration properties, heat resistance properties, water resistance properties, chemical resistance properties, etc., and a plastic substrate material equipped with that coating layer.

**[Structure]**

Coating composition material that contains as its main components an organosilicon compound represented according to the general formula  $R1aR2bSi(OR3)4-(a+b)$ , or its hydrolyzate and a composite colloid sol comprised of titanium oxide and antimonium oxide.

**[Scope of the Claims]**

**[Claim 1]**

Coating composition material characterized by the fact that it contains as its main components an organosilicon compound (a), represented according to the general formula  $R1aR2bSi(OR3)4-(a+b)$  (where in the formula R1 is an organic radical, which has a number of carbon atoms that is in the range of 4 ~ 14, and which contains a functional radical or an unsaturated double bond, R2 is a hydrocarbon where the number of the carbon atoms is in the range of 1 ~ 6, or its halogenated hydrocarbon derivative, R3 is an 1 ~ 4 carbon atom containing alkyl radical, alkoxy alkyl radical or acyl radical, a is 0 or 1, b is 0 ~ 2, and also, a+b is 1 or 2), or its hydrolyzate and a composite colloid sol (b), that is comprised of titanium oxide and antimonium oxide.

**[Claim 2]**

Coating composition material according to the above described Claim 1 characterized by the fact that it especially contains a metal complex compound that is represented

according to the general formula  $M[CH_2N(CH_2COO)_2]_2Na_c$  (where in the formula, M represents Zn, Mn, Mg, Fe, Cu, Co, Ca, Bi, Al, and c is 1 or 2).

**[Claim 3]**

Plastic substrate material characterized by the fact that on the front surface of a plastic substrate material a coating layer is formed that contains as its main components an organosilicon compound (a), represented according to the general formula  $R_1aR_2bSi(OR_3)_{4-(a+b)}$  (where in the formula  $R_1$  is an organic radical, which has a number of carbon atoms that is in the range of 4 ~ 14, and which contains a functional radical or an unsaturated double bond,  $R_2$  is a hydrocarbon where the number of the carbon atoms is in the range of 1 ~ 6, or its halogenated hydrocarbon derivative,  $R_3$  is an 1 ~ 4 carbon atom containing alkyl radical, alkoxy alkyl radical or acyl radical, a is 0 or 1, b is 0 ~ 2, and also, a+b is 1 or 2), or its hydrolyzate and a composite colloid sol (b), that is comprised of titanium oxide and antimony oxide.

**[Claim 4]**

Plastic substrate material according to the above Claim 3 characterized by the fact that in the above described coating layer especially a metal complex compound that is represented according to the general formula  $M[CH_2N(CH_2COO)_2]_2Na_c$  (where in the formula, M represents Zn, Mn, Mg, Fe, Cu, Co, Ca, Bi, Al, and c is 1 or 2), is contained.

**[Detailed Explanation of the Invention]**

[0001]

**[Technical Field]**

The present invention is an invention about a coating composition material used for plastic molded materials and about a plastic substrate material.

[0002]

**[Prior Art]**

Usually, the plastic substrate materials are lightweight and because of that they have easy processing properties, impact resistance properties etc., quite beneficial properties, however, on the other hand there are the drawbacks that because of the fact that their strength (hardness) is insufficient they are easily scratched, easily invaded by solvents and they develop electrostatic charge and because of that attract dust, their thermal resistance properties are insufficient, etc.

[0003]

In the past, in order to resolve these drawbacks of the plastic substrate materials different plastic lens materials have been invented, however despite that, a material where the drawbacks according to the previous technology have been resolved sufficiently has not been obtained by using only the means of the components of the plastic substrate material.

[0004]

Then, a coating composition material has been suggested that forms, on the front surface of the plastic substrate material, a layer with specific properties that compensate for the drawbacks of the plastic substrate material and improves the performance of the plastic substrate material, and it became possible to invent numerous protective coating composition materials.

[0005]

Among these, as a coating composition material that produces a hard coated layer that is close to inorganic system, the "Coating composition material containing as main components an organosilicon compound or its hydrolyzate" (Japanese Patent Application Laid Open Number Showa 52-11261), has been suggested.

[0006]

In the case of the coating layer that is formed from the above described coating composition material, the performance of the plastic substrate is somewhat improved, however, there is the drawback that it is said that the scratch resistance properties (ease of scratching) are low. Consequently, most recently, in order to improve this drawback, a coating composition material has been suggested where silica sol dispersed in a colloid state has been incorporated into the above described coating composition material and by that the scratch resistant properties, at the time when the coated layer is formed, have been improved (Japanese Patent Application Laid Open Number Showa 53-111336).

[0007]

Also, the coating composition material where instead of silica sol titanium oxide has been used (Japanese Patent Application Laid Open Number Showa 63-275682) and the coating composition material where antimony oxide is used (Japanese Patent Application Laid Open Number Showa 62-151801) have been suggested.

[0008]

This coating composition material is comprised of organosilicon compound represented according to the following here below general formula or its hydrolyzate (here below called (a) component) and titanium oxide or antimony oxide (component (b)).

[0009]

General formula:  $R1aR2bSi(OR3)4-(a+b)$  (where in the formula R1 is an organic radical, which has a number of carbon atoms that is in the range of 4 ~ 14, and which contains a functional radical or an unsaturated double bond, R2 is a hydrocarbon where the number of the carbon atoms is in the range of 1 ~ 6, or its halogenated hydrocarbon derivative, R3 is an 1 ~ 4 carbon atom containing alkyl radical, alkoxy alkyl radical or acyl radical, a and b are correspondingly 0 or 1, and also, a+b is 1 or 2).

[0010]

#### **[Problem To Be Solved By The Present Invention]**

However, in the case when by using the above described coating composition material where silica sol has been added a coating layer has been formed on the front surface of a plastic substrate material, the problem is generated that it is said that interference fringes are generated at the surface of the plastic substrate material and the plastic substrate appearance is poor.

[0011]

Then, even in the case of the above described titanium oxide sol, it is preferred that it be a material with a high refractive index that can exist separately as a sol, however, at the time when it is used as a coating composition component, there has been the problem that it cannot exist in a stable state with the component (a).

[0012]

Then, if a coating layer is formed from a coating composition material that contains titanium oxide sol as the component (a), a problem is generated with respect to the water resistance properties of the coating layer.

[0013]

Also, in the case of the above described antimony oxide sol, it is a material that has a relatively high refractive index that can exist independently as a sol, and then, it is also a material that can exist in a stable state with the component (a) at the time when it is used as a component of the coating composition material; however, there has been the problem that it has been said that the refractive index of the coating layer formed from coating composition materials containing the component (a) and antimony oxide sol, is not sufficiently high.

[0014]

Then, there are many cases where after the formation of the coating layer corresponding to the goals on the surface of the plastic substrate material an antireflective layer is formed. However, through the presence of an antireflective layer on the surface of the

coating layer, there is a generation of reflection color on the surface of the plastic substrate material and there has been the problem that through the effect of this reflection color, there is a generation of color variation at the surface of the plastic substrate material after the formation of the coating layer.

[0015]

The present invention is an invention that has as a goal to solve such problems related to the coating composition materials and the plastic substrate materials according to the previous technology, and to suggest a coating composition material whereby at the time when a coating layer is coated on the surface of a plastic substrate material, sufficient refractive index is obtained, there is no generation of interference fringes, and also, there is no generation of color variation due to the reflection color caused by the formation of an antireflection layer on the surface of the coating layer; and it also has as a goal to suggest a plastic substrate material provided with the above coating layer.

[0016]

Moreover, also, the goal of the present invention is to suggest a coating composition with improved scratch resistance properties, surface hardness properties, improved inflexibility properties, transparency properties, antistatic properties, coloration properties, heat resistance properties, water resistance properties, chemical resistance properties, etc., and a substrate material provided with that coating composition.

[0017]

#### **[Measures In Order To Solve The Problem]**

In order to achieve the above described goal the invention according to the first claim of the present invention is an invention that suggests a coating composition material characterized by the fact that it contains as its main components an organosilicon compound (a), represented according to the general formula  $R_1aR_2bSi(OR_3)_{4-(a+b)}$  (where in the formula  $R_1$  is an organic radical, which has a number of carbon atoms that is in the range of 4 ~ 14, and which contains a functional radical or an unsaturated double bond,  $R_2$  is a hydrocarbon where the number of the carbon atoms is in the range of 1 ~ 6, or its halogenated hydrocarbon derivative,  $R_3$  is an 1 ~ 4 carbon atom containing alkyl radical, alkoxy alkyl radical or acyl radical, a is 0 or 1, b is 0 ~ 2, and also, a+b is 1 or 2), or its hydrolyzate and a composite colloid sol (b), that is comprised of titanium oxide and antimonium oxide.

[0018]

Also, the invention according to the second claim of the present invention is an invention that suggests a coating composition material according to the above described Claim 1 characterized by the fact that it especially contains a metal complex compound that is

represented according to the general formula  $M[CH_2N(CH_2COO)_2]_2Na_c$  (where in the formula, M represents Zn, Mn, Mg, Fe, Cu, Co, Ca, Bi, Al, and c is 1 or 2).

[0019]

Then, the invention according to the third claim of the present invention is an invention that suggests a plastic substrate material characterized by the fact that on the front surface of a plastic substrate material a coating layer is formed that contains as its main components an organosilicon compound (a), represented according to the general formula  $R_1aR_2bSi(OR_3)_{4-(a+b)}$  (where in the formula  $R_1$  is an organic radical, which has a number of carbon atoms that is in the range of 4 ~ 14, and which contains a functional radical or an unsaturated double bond,  $R_2$  is a hydrocarbon where the number of the carbon atoms is in the range of 1 ~ 6, or its halogenated hydrocarbon derivative,  $R_3$  is an 1 ~ 4 carbon atom containing alkyl radical, alkoxy alkyl radical or acyl radical, a is 0 or 1, b is 0 ~ 2, and also,  $a+b$  is 1 or 2), or its hydrolyzate and a composite colloid sol (b), that is comprised of titanium oxide and antimonium oxide.

[0020]

Also, the invention according to the forth claim of the present invention is an invention that suggests a plastic substrate material according to the above Claim 3 characterized by the fact that in the above described coating layer especially a metal complex compound that is represented according to the general formula  $M[CH_2N(CH_2COO)_2]_2Na_c$  (where in the formula, M represents Zn, Mn, Mg, Fe, Cu, Co, Ca, Bi, Al, and c is 1 or 2), is contained.

[0021]

### [Effect]

The coating composition material according to the Claim 1 of the present invention is a material containing an organosilicon compound represented according to the shown below general formula or its hydrolyzate (here below called component (a)) and a composite colloid sol of titanium oxide and antimonium oxide (here below called component (b)) as its main components, and because of that it is possible to obtain a coating composition material whereby at the time when the coating layer is formed on the surface of the plastic substrate material it is possible to obtain a sufficient refractive index is obtained, there is no generation of interference fringes, and also, there is no generation of color variation due to the reflection color generated by the formation of antireflective layer on the surface of the coating layer.

[0022]

General formula:  $R_1aR_2bSi(OR_3)_{4-(a+b)}$  (where in the formula  $R_1$  is an organic radical, which has a number of carbon atoms that is in the range of 4 ~ 14, and which contains a functional radical or an unsaturated double bond,  $R_2$  is a hydrocarbon where the number



of the carbon atoms is in the range of 1 ~ 6, or its halogenated hydrocarbon derivative, R3 is an 1 ~ 4 carbon atom containing alkyl radical, alkoxy alkyl radical or acyl radical, a is 0 or 1, b is 0 ~ 2, and also, a+b is 1 or 2).

[0023]

Especially, it is possible to obtain a coating composition material where the drawbacks of the coating layer according to the previous technology, for example, impact resistance properties, surface hardness properties, inflexibility properties, transparency properties, antistatic properties, coloration properties, heat resistance properties, water resistance properties, chemical resistance properties, etc., have been improved.

[0024]

This is because of the fact that the coating composition material according to the present invention contains the titanium oxide and antimonium oxide composite colloid sol as the component (b) and the drawbacks in the cases when the titanium oxide and the antimonium oxide have been used individually are compensated, and it is possible to extract preferred properties.

[0025]

As the above described composite colloid sol according to the present invention, for example it is a material that is a colloid obtained as, for example, composite titanium oxide and antimonium oxide fine particles are dispersed in water or organic solvent or in a mixed liquid containing water and an organic solvent, and a material is used that is stabilized by the addition of an appropriate alkali, preferably an organic amine compound.

[0026]

Also, for the component (b), which is a titanium oxide and antimonium oxide composite colloid sol that is contained in the coating composition material according to the present invention, a material is used where the titanium oxide is utilized as the seed (core) and this core is covered by multiple antimonium oxide elements.

[0027]

Also a material is used where the diameter of the above described composite colloid particles is in the range of 1 ~ 200 nm, and preferably, it is in the range of 5 ~ 100 nm. If the diameter of the particles of the above-described composite colloid is smaller than the above-described range, the stability properties of the sol itself are poor, and the effect is also small, and the manufacturing is difficult. On the contrary, if the diameter of the particles of the above-described composite colloid is larger than the above described range, the stability properties, of the coating composition material, the transparency properties and the smoothness properties of the coated layer are decreased.

[0028]

Also, regarding the proportion of the titanium oxide and the antimonium oxide, in order that it gives rise to preferred characteristics while compensating for numerous drawbacks, relative to 100 weight parts of titanium oxide in the range of 2 ~ 100 weight parts of antimonium oxide are used, and preferably, in the range of 5 ~ 30 weight parts are used. If the amount of antimonium oxide used is less than the above ratio, at the time when it is mixed with the component (a), the stability properties of the composite colloid are lost, and on the contrary, if the amount used is larger than the above described ratio, problems are generated with respect to the refractive index of the coating composition material.

[0029]

In other words, for example regarding the titanium oxide sol, it can exist separately as a sol and because of its high refractive index it is a preferred material, however, in the case when it is used as a coating composition material, because of its fundamental physical properties it cannot exist stably mixed with the component (a) contained in the coating composition material that is an organosilicon compound or its hydrolyzate compound.

[0030]

Then, when a coating layer is formed from the coating composition material that contains the component (a), which is an organosilicon compound or its hydrolyzate compound, and the titanium oxide sol, there have also been problems with respect to the water resistance properties of the coating layer.

[0031]

Also, for example, in the case of the antimonium penta oxide sol, it is a material that can exist separately as a sol, and it is also a material that has relatively high refractive index, and then, it is also a material, which at the time when it is used as a component of the coating composition material can stably exist together with the component (a), which is an organosilicon compound or its hydrolyzate compound; however, the refractive index of the coating layer that is formed from the coating composition material containing the component (a) and the antimonium penta oxide sol, becomes not sufficiently high.

[0032]

In the case of the coating composition material according to the present invention, it is a composition material where titanium oxide and antimonium oxide composite colloid sol is present in the coating composition material and because of that the drawbacks in the case when titanium oxide sol or antimonium oxide sol are used separately are compensated and it is possible to extract preferred properties.

[0033]

Because of that at the time when a coating layer is formed from the coating composition material according to the present invention it allows for the preparation of a plastic substrate material that has a preferred refractive index, and it is possible to obtain a coating composition material that is stable under the presence of the component (a) and that has no problems with respect to the water resistance properties etc.

[0034]

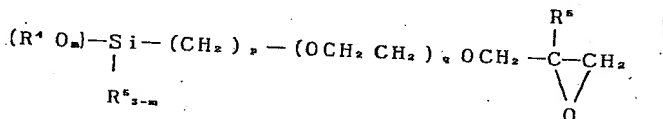
However, regarding the component (a) inside the coating composition material according to the present invention, its structure is shown according to the following here below formulae 1 and 2, and it is one type of organosilicon compound which after the hydrolysis liberates water and condenses and becomes an oligomer.

[0035]

Then, regarding its structure, three-functional organosilicon compounds are preferred where three OR3 radicals are bonded to a Si atom. Naturally, it is also possible to use bifunctional organosilicon compounds where 2 OR3 radicals are bonded to a Si atom.

[0036]

[Formula 1]

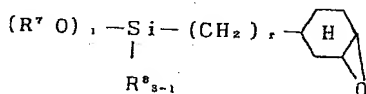


[0037]

Where in the formula, R4 represents 1 ~ 4 carbon atoms alkyl radical, alkoxy alkyl radical or acyl radical, R5 represents 1 ~ 6 carbon atoms hydrocarbon radical, halogenated hydrocarbon radical, R6 represents hydrogen or methyl radical, m represents 2 or 3, p is in the range of 1 ~ 6, q is in the range of 0 ~ 2.

[0038]

[Formula 2]



[0039]

Where in the formula, R7 represents 1 ~ 4 carbon atoms alkyl radical, alkoxy alkyl radical, or acyl radical, R8 represents 1 ~ 4 carbon atoms hydrocarbon radical or halogenated hydrocarbon radical, I is 2 or 3 and r represents 1 ~ 4.

[0040]

Regarding the above described organosilicon compounds, it is a good option if only one type compound is used, however, if two or more types are mixed and used it is possible to achieve coating layers that respond to different goals. In these case it is a good option if different types of the above described three-functional organosilicon compounds are mixed and used, and it is also a good option if the above described bifunctional and three-functional organosilicon compounds are mixed and used. Moreover, at the time when the above-described bifunctional organosilicon compounds are used as the component (a), the mixing of the above described three-functional organosilicon type compounds is preferred.

[0041]

However, for the R1 in the above described organosilicon compound used as the component (a), it is preferred that it is a material that contains an epoxy radical as the functional radical. These materials are called epoxysilanes, and for example, as the above described three-functional organosilicon compounds, it is possible to list the following compounds:  $\gamma$ -glycidoxy propyl trimethoxy silane,  $\gamma$ -glycidoxy propyl triethoxy silane,  $\gamma$ -glycidoxy propyl dimethoxy ethoxy silane,  $\gamma$ -glycidoxy propyl triacetoxysilane,  $\gamma$ -glycidoxy propyl methyl dimethoxy silane,  $\gamma$ -glycidoxy propyl methyl diethoxy silane,  $\beta$ -(3, 4- epoxy cyclo hexyl) ethyl triethoxy silane, etc.

[0042]

Then, regarding the above described organosilicon compound that is used as the component (a), the compounds containing epoxy radicals are preferred, however, compounds that are the above described organosilicon compounds and that do not contain epoxy radicals can also be used. For example, in the case of the above described three-functional organosilicon compounds, it is possible to list the following here below compounds: methyl trimethoxy silane, methyl triethoxy silane, vinyl trimethoxy silane, vinyl triethoxy silane, vinyl triacetoxysilane, vinyl dimethoxy ethoxy silane,  $\gamma$ -methacryloxy propyl trimethoxy silane, amino methyl trimethoxy silane, 3-amino propyl triethoxy silane, phenyl trimethoxy silane,  $\gamma$ -chloropropyl trimethoxy silane,  $\gamma$ -mercapto propyl triethoxy silane, 3, 3, 3 - trifluoro propyl trimethoxy silane, etc. different types of trialkoxy silanes, or dialkoxy alkoxy silanes, etc.

[0043]

Also, as examples of the above described bifunctional organosilicon compounds, it is possible to list the following compounds: dimethyl methoxy silane, diphenyl dimethoxy silane, methyl phenyl dimethoxy silane, methyl vinyl dimethoxy silane, dimethyl diethoxy silane, etc. However, at the time when these bifunctional organosilicon compounds are used it is preferred that they be admixed with three-functional organosilicon compounds.

[0044]

However, it is also possible that tetra-functional organosilicon compounds also be used together with the above-described organosilicon compounds with another functionality number and/or with compounds containing epoxy radicals. Naturally, these can also be used together with the above described usable organosilicon compounds that do not contain epoxy radicals, etc.

[0045]

Also, as the above described tetra-functional organosilicon compounds, for example, it is possible to list the following compounds: methyl silicate, ethyl silicate, isopropyl silicate, n-propyl silicate, n-butyl silicate, t-butyl silicate, sec-butyl silicate, etc.

[0046]

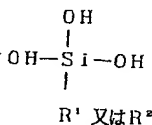
Then, if a coating composition material is prepared by incorporating a hydrolyzate compound obtained as the above-described organosilicon compounds are hydrolyzed, because of the fact that the reaction rate at the time of the coating layer processing is increased and the effective temperature is decreased, an effective coating layer processing becomes possible.

[0047]

Also, in the case when 2 or more types of the same functionality number compounds among the 2 ~ 4 - functional compounds are used, or in the case when 2 or more types of different functionality number compounds among the 2 ~ 4 - functional compounds, are used, it is also a good option if they are used after hydrolyzation, and it is also a good option if they are used as they are brought together prior to the hydrolyzation and then they are co-hydrolyzed. Through the hydrolyzation, alcohol, which becomes HOR<sub>3</sub>, is liberated, and the compounds represented according to the formulae 1 or 2, become silanols that have structures that are represented according to the formulae 3 or/and 4.

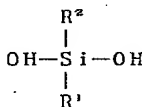
[0048]

[Formula 3]



[0049]

[Formula 4]



[0050]

Regarding these silanols, the dehydrating condensation proceeds quickly, and they become oligomers, however, preferably, this reaction becomes sufficiently developed if they are left to stand (recuperate) for a period of time in the range of 1 ~ 24 hours after the hydrolysis.

[0051]

Also, regarding the coating composition material according to the invention reported in the Claim paragraph 2, which contains a metal complex compound that is represented according to the general formula  $\text{M}[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2]_2\text{Nac}$  (where in the formula, M represents Zn, Mn, Mg, Fe, Cu, Co, Ca, Bi, Al, and c is 1 or 2), this metal complex compound can polymerize the organosilicon compound or its hydrolyzate compound, which are the component (a), and a coating layer with a three-dimensional network structure can be formed, and because of that it is possible to form a coating layer that is extremely hard at a good efficiency rate.

[0052]

As detailed examples of the above described metal complex compounds, for example, it is possible to list the following materials: iron ethylene diamine tetra acetate, aluminum ethylene diamine tetra acetate, zinc ethylene diamine tetra acetate, manganese ethylene diamine tetra acetate, magnesium ethylene diamine tetra acetate, copper ethylene diamine

tetra acetate, cobalt ethylene diamine tetra acetate, calcium ethylene diamine tetra acetate, bi-lead ethylene diamine tetra acetate, etc.

[0053]

Also, these metal complex compounds can be used as one type compounds and that is a good option and they can be used as two or more types are mixed and that is also a good option.

[0054]

Then, regarding the plastic substrate material reported according to the invention in the Claim paragraph 3, it is a material that is obtained as a layer from the coating composition material according to the Claim paragraph 1 is formed on the surface of a plastic substrate material, and because of the fact that there is no generation of interference fringes on the surface of the above plastic substrate material, the appearance is good. Then, also when an antireflective layer is formed on the surface of the coating layer of the above described plastic substrate material, because of the fact that there is no reflection color generation, it is possible to obtain a plastic substrate material where there is no generation of color variation due to the effect of the reflected color.

[0055]

In addition, it is possible to obtain a plastic substrate material with excellent scratch resistance properties, surface hardness properties, inflexibility properties, transparency properties, antistatic properties, coloration properties, heat resistance properties, water resistance properties, chemical resistance properties, etc., that have been problems and difficult issues according to the previous technology.

[0056]

Also, according to the plastic substrate material according to the invention of the Claim paragraph 4, in the coating composition used on its surface, a metal complex compound that is represented according to the general formula  $M[CH_2N(CH_2COO)_2]_2Na_c$  (where in the formula, M represents Zn, Mn, Mg, Fe, Cu, Co, Ca, Bi, Al, and c is 1 or 2), is contained, and this metal complex compound can polymerize the component (a), and a coating layer with a three-dimensional network structure can be formed, and because of that it is possible to form a coating layer that is extremely hard at a good efficiency rate.

[0057]

Then, according to the present invention, in order to shorten the time period required for the formation of the coating layer where the component (a) is polymerized and a coating layer with a three-dimensional network structure is obtained, depending on the requirements, it is also a good option if amine type compounds, different types of metal complex compounds, metal alkoxides, organic metal end groups, perchlorates, organic

acids or their anhydrides, Lewis acids, metal halogen compounds, etc., cure catalysts (however, the materials that deteriorate the stability properties of the coating composition material are not preferred) are used together with the coating composition material.

[0058]

For example, as the amine type compounds, it is possible to list the following compounds: monoethanol amine, diethanol amine, isopropanol amine, ethylene diamine, isopropyl amine, diisopropyl amine, morpholine, triethanol amine, diamino propane, amino ethyl ethanol amine, dishiaru amide, triethylene diamine, 2-ethyl - 4- methyl imidazole, etc.

[0059]

Also, regarding the different types of metal complex compounds, it is possible to use aluminum chelate compounds represented according to the general formula:  $A1X_n Y3-n$  {where, in the formula, X represents OL (where L is a low homologous order alkyl radical), Y represents at least one of the coordinate atoms that are derived from the represented by the general formula  $M1COCH_2 COM_2$  (where M1 and M2 represent a low homologous order alkyl radicals), and  $M1COCH_2COM_2$ , n is 0 or 1 or 2}.

[0060]

For example, it is possible to list the following compounds: aluminum acetyl acetate, aluminum bis ethyl acetate, mono acetyl acetate, aluminum - di - n - butoxide - monoethyl acetate, aluminum - di - iso- propoxide - monomethyl acetate, chrome acetyl acetate, titanyl acetyl acetate, cobalt acetyl acetate, iron (III) acetyl acetate, manganese acetyl acetate, nickel acetyl acetate, indium acetyl acetate, etc.

[0061]

Then, as detailed examples of the metal alkoxides, it is possible to list the following here below compounds: aluminum triethoxide, aluminum tri - n - propoxide, aluminum tri-n-butoxide, tetra ethoxy titanium, tetra-n-butoxy titanium, tetra-I-propoxy titanium, etc.

[0062]

Also, as the organic metal salts, for example, it is possible to use sodium acetate, zinc naphthenate, cobalt naphthenate, lead octenate, also, as the perchlorate salts, for example, it is possible to use magnesium perchlorate, ammonium perchlorate, etc.

[0063]

Then, as examples of the organic acids or their anhydrides, it is possible to list the following: malonic acid, succinic acid, tartaric acid, adipic acid, adelainic acid, maleic



acid, o-phthalic acid, terephthalic acid, fumaric acid, itaconic acid, oxazolo acetate, maleic acid anhydride, succinic acid anhydride, itaconic acid anhydride, 1, 2 - dimethyl maleic acid anhydride, phthalic acid anhydride, hexahydrophthalic acid anhydride, phthalic acid anhydride etc.

[0064]

Also, as the Lewis acid compounds, for example it is possible to use iron chloride, aluminum chloride, etc., and also, as the metal halogen compounds, it is possible to use, for example, lead (I) chloride, tin (II) chloride, tin bromide, zinc chloride, zinc bromide, titanium bromide, titanium tetrachloride, thallium bromide, germanium chloride, hafnium chloride, lead chloride, lead bromide etc.

[0065]

However, regarding the above described cure catalysts, they can be used individually, and also they can be used as a combination of two or more types in correspondence with the goals and that is also a good option. Also, besides these cure catalysts, it is possible to use a material that causes the ring opening polymerization reaction of the epoxy radical of the component (a). For example, the aluminum chelate compounds are the most preferred catalyst type materials.

[0066]

Then, according to the present invention, in order to prepare the coating composition material in a liquid form, or in order to lower the viscosity, it is also a good option to use the solvent agents that are well known from the previous technology. For example, it is possible to use water, low homologous order alcohol, acetone, ether, ketone, ester, etc.

[0067]

Besides the above-described components, in order to respond to different types of goals it is also a good option if different types of additive agents are also used. For example, it is possible to use a pH adjusting agent, a viscosity adjusting agent, a leveling agent, a sheen reducing agent, dye material, pigment material, stabilizing agent, ultraviolet light absorbing agent, antistatic agent etc.

[0068]

Then, it is also a good option if an epoxy resin or other organic polymers are used also with the goal to improve the coloring properties of the coating layer. As the epoxy resin material, for example, it is possible to use polyolefin type epoxy resins, cyclo pentadiene oxide, cyclo hexane oxide, polyglycidyl ester, etc., aliphatic ring type epoxy resins, polyglycidyl ether, epoxylated vegetable oils, epoxy Novolac, glycidyl methacrylate and methyl methacrylate copolymer material, polyol, fiber type resins, melamine resins, etc.

[0069]

Also, in order to increase the flow at the time of the coating and to reduce the smoothness of the coating layer and to reduce the coefficient of friction of the surface of the coating layer, it is possible to use different types of surface active agents. For example, it is possible to use dimethyl cyclohexane and alkylene oxide block or graft copolymer materials, fluorine type surface active agents, etc.

[0070]

However, in the case of the coating composition material according to the present invention, preferably, a layer preventing the scratching of the "glasses lens", which is formed from a resin material whose refractive index is medium to high and is  $n_e=1.54$  or higher, is used. Then, the substrate materials that can be used are not limited to plastic substrate materials, and it is also possible to use inorganic glass, wood, metal products etc., and these are also good options.

[0071]

Also, regarding the coating step, preferably, a paintbrush coating, immersion, roll coating, spray coating device, flow coating etc., manufacturing methods are used. For example, it is possible to use the method where the coating composition material according to the present invention is coated in a casting die, and after that the raw material that would form the plastic substrate material is poured into the die and polymerized and by that a plastic substrate material with a formed on it coating layer, is obtained. As another method that can be used, there is the method where the coating composition material according to the present invention is coated on the surface of a plastic substrate material and after that it is placed in contact with a casting die and the coated layer is cured and a plastic substrate material where a coated layer has been formed on its surface, is obtained.

[0072]

Also, regarding the thickness of the coating layer, it is a good option if it is made so that after drying, it is in the range of  $0.3 \sim 30$  microns, and preferably, it is in the range of  $0.5 \sim 10$  microns.

[0073]

Regarding the plastic substrate material according to the present invention, it is a material where the coating composition material is coated and after that preferably, it is heated and the above described coating composition material is cured. Regarding the heating temperature, it is in the range of approximately  $50^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ , however, preferably, it is preferred that the heat treatment be conducted at a temperature that is in the range of  $80^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ .

[0074]

However, regarding the plastic substrate material according to the present invention, preferably, polymethyl methacrylate and its copolymer materials, acrylonitrile – styrene copolymer materials, polycarbonate, cellulose acetate, polyvinyl chloride, polyethylene terephthalate, epoxy resins, unsaturated polyester resins, polyurethane resins, CR-39 polymer materials, etc., can be used.

[0075]

Also, as the state of the plastic substrate material according to the present invention, preferably, an agglomerated material, a cloth material, a film, etc., can be used.

[0076]

#### [Practical Examples]

##### (1) Preparation of the preliminary composition material A

As 248 weight parts of  $\gamma$ -glycidoxy propyl methyl diethoxy silane are being vigorously stirred, 36 weight parts of a 0.05 normal hydrochloric acid aqueous solution are added at one time, and then, the semi-stirring is continued for an hour and the hydrolyzate material x that corresponds to the component (a) was obtained.

[0077]

To the above described hydrolyzate material x as a solvent agent, 56.6 weight parts of ethanol and 53.4 weight parts of ethylene glycol were added, and after that, as a cure catalyst, 4.7 weight parts of aluminum acetyl acetonate, were added, and these were sufficiently mixed, and the dissolved solution was used as the preliminary composition material A.

[0078]

##### (2) Preparation of the preliminary composition material B

As 212.4 weight parts of  $\gamma$ -glycidoxy propyl trimethoxy silane are being vigorously stirred as their temperature maintained at 10°C, and 48.6 weight parts of a 0.01 normal hydrochloric acid aqueous solution were slowly dripped in. Immediately after the completion of the dripping the cooling was stopped and the hydrolyzate compound y corresponding to the component (a), was obtained.

[0079]

To the above described hydrolyzate material y as a solvent agent, 77.1 weight parts of ethanol and 37.7 weight parts of ethylene glycol were added, and after that, as a cure

catalyst, 7.65 weight parts of aluminum acetyl acetate, were added, and these were sufficiently mixed, and the dissolved solution was used as the preliminary composition material B.

[0080]

### **(3) Preparation of the preliminary composition material C**

To 284 weight parts of the above described hydrolyzate material x, as a solvent agent, 56.6 weight parts of ethanol and 53.4 weight parts of ethylene glycol were added, and after that, as a cure catalyst, 4.0 weight parts of aluminum tetra ethylene diamine acetate were added, and these were sufficiently mixed, and the dissolved solution was used as the preliminary composition material C.

[0081]

### **(4) Preparation of the preliminary composition material D**

To 261 weight parts of the above described hydrolyzate material y, as a solvent agent, 77.1 weight parts of ethanol and 37.7 weight parts of ethylene glycol were added, and after that, as a cure catalyst, 6.0 weight parts of aluminum tetra ethylene diamine acetate were added, and these were sufficiently mixed, and the dissolved solution was used as the preliminary composition material D.

[0082]

### **(5) Preparation of the coating composition**

In a glass container the amounts of the preliminary composition material A and B that were weighed according to the shown in Table 1 were poured and introduced and then, 200 weight parts of commercially available titanium dioxide and antimonium penta oxide composite colloid sol, were added, and they were sufficiently stirred and mixed, and the coating composition material (I) was obtained.

[0083]

Also, as the above described titanium dioxide and antimonium penta oxide composite colloid sol, a sol was used that is a methanol dispersion sol where the solids concentration is 20 %, and the average particle diameter of the composite colloid is in the range of 10 ~ 15 nm, and the ratio of the titanium dioxide and the antimonium penta oxide in this composite colloid was 100 weight parts/20 weight parts ( $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ ).

[0084]

The same way, the amounts of the preliminary composition materials C and D weighed based on the presented in table 1 were poured and introduced in a glass vessel, and then

200 weight parts of commercially available titanium dioxide and antimony pentoxide composite colloid sol, were added, and 0.45 weight parts of silicon type surface active agent were added, and they were sufficiently stirred and mixed, and the coating composition material (II) was obtained.

[0085]

#### (6) Coating

On a commercially available polyurethane type lens that has a refractive index  $n_e=1.67$ , by using the immersion method (withdrawal speed of 10 cm/minute) the above described coating composition materials (I) and (II) were correspondingly coated, and at a temperature of 100°C these were heated for a period of 2 hours, and the coated layers were cured, and the coating layers were formed.

[0086]

#### (7) Evaluation

By using the polyurethane type lenses with the formed coating layers obtained according to the above described (6), and using the below described tests, the evaluation of the properties of the coating layers was conducted.

[0087]

##### (i) Scratch resistance test

The coating layer surface was rubbed by using steel wool #0000, and the scratching difficulty was monitored, the evaluation was performed according to the following here below standards.

- O ..... Even if rubbed extremely hard there is no scratching.
- O ..... Even if it is rubbed hard, there is no scratching.
- Δ ..... When it is rubbed hard there is some scratching.
- X ..... Even if it is rubbed lightly, there is scratching.

As a reference, the evaluation of the polyurethane type lens that has not been coated with the coating layer was X.

[0088]

##### (ro) Appearance

On the coating layer the usually used antireflective layer was formed by using the vacuum vapor deposition method, and the reflected color variation was observed by the

naked eye, and the evaluation was conducted according to the following here below standards.

- O ..... There is no variation due to reflected color.  
O ..... There is a slight variation due to the reflected color.  
X ..... There is a significant variation due to the reflected color.

[0089]

(ha) Adhesive properties

By using a knife 1 mm square base marks (100) were made on the front surface of the coating layer and after that a cellophane adhesive tape (product trade name "Cello Tape", manufactured by Nichiban Company) was strongly applied and then after that one edge of the tape was grasped and it was peeled energetically in the 90 degree direction. After that the base marks at the front surface of the coating layer were individually examined and the number of the separated base marks was denoted as x, and when that was done, the adhesive properties were expressed as x/100. In this case, the smaller the x the better the adhesive properties are.

[0090]

(ni) Coloration properties

The lenses were immersed for a period of 30 minutes at a temperature of 90°C in dye dispersion bath where three colors - red, yellow and blue colors - were mixed, and the light transmittance was measured and by that the coloration properties were evaluated.

The results from the described here above (i), (ro), (ha), (ni) are presented in table 1.

[0091]

[Table 1]

実施例	予備組成物 3				4	5	6	二 (%)
	A	B	C	D	1	2	3	
1	0	100			○	○	0/100	73.0
2	10	90			○	○	0/100	67.7
3	20	80			○	○	0/100	63.2
4	30	70			○	○	0/100	58.4
5	40	60			○	○	0/100	49.3
6	50	50			○	○	0/100	41.6
7			0	100	○	○	0/100	73.6
8			10	90	○	○	0/100	68.2
9			20	80	○	○	0/100	63.5
10			30	70	○	○	0/100	58.8
11			40	60	○	○	0/100	49.9
12			50	50	○	○	0/100	42.2
比較例								
1		100			○	X	0/100	74.4
2		100			△	○	7/100	45.1

In the table:

1. Practical Examples, 2. Reference Examples, 3. Preliminary coating composition materials, 4. (i), 5. (ro), 6. (ha), 7. (ni).....

[0092]

Also, in the case of the Reference Example 1 in Table 1, instead of using the titanium dioxide and antimony penta oxide composite colloid sol, commercially available silica sol (average particle diameter is 13 +/- nm, 20 % solids methanol dispersion sol), was used and by using the prepared by that coating composition material a coating layer was formed on a polyurethane lens and this was then evaluated the same way and the results are shown in the table as the Reference Example 1.

[0093]

Then, in the case of the Reference Example 2 in Table 1, instead of using the titanium dioxide and antimony penta oxide composite colloid sol, commercially available antimony penta oxide sol (average particle diameter is 13 nm, 20 % solids sol), was used and by using the prepared by that coating composition material a coating layer was formed on a polyurethane lens and this was then evaluated the same way and the results are shown in the table as the Reference Example 2.

[0094]

### [Results From The Present Invention]

According to the present invention it is possible to obtain a coating composition material where, when for example, the coating composition is coated as a layer on the surface of a plastic substrate material, a coating layer is formed, where after that coating there is no

generation of interference fringes at the surface of the plastic substrate material, and also, there is no generation of color variation due to reflected color.

[0095]

Then, it is possible to obtain a coating composition material that forms a coated layer with improved scratch resistance properties, surface hardness properties, friction resistance properties, heat resistance properties, water resistance properties, antistatic properties, which have been problematic in the previous technology.

[0096]

Also, when a coating layer is formed by using the coating composition material according to the present invention, the extension of the coated layer is large and a material is obtained where even if the substrate material is bent the risk of generating cracks is very low, and then, a material is obtained where the surface reflectance of the coating layer is large.

[0097]

In addition, the slipping properties of the front surface of the coating layer are good (the coefficient of friction is low) and the coating layer also has good adhesive properties relative to the antireflective layer, the metal vapor deposited layer etc., that are formed on the top of the coating layer.

[0098]

Then, the coating composition material according to the present invention is easy to coat, and easy to use as naturally the pot life of the composition material is good, and then, the shrinkage at the time of curing is low, and especially, it is a material where at the time when it is coated as a thin film on the substrate material, there are no troubles like curl, etc.

[0099]

Also, by the incorporation of a metal complex compound that is represented according to the general formula  $M[CH_2N(CH_2COO)_2]_2Na$ , it is possible to obtain a coating composition material where the composition curing time is shortened, and it is possible to form a three-dimensional network structure coating layer at a good efficiency.

[0100]

Then, in the case of the plastic substrate material according to the present invention, because of the fact that there is no generation of interference fringes at the front surface, a commercial product can be obtained that has a good appearance and has an increased value. Also, it is possible to obtain a plastic substrate material where even if an



antireflective layer is formed on the surface of the coating layer of the above-described plastic substrate, there is no generation of reflected color and because of that there is no generation of color variation due to the effect of the reflected color.

[0101]

The plastic substrate material according to the present invention is a material with improved scratch resistance properties, surface hardness properties, rubbing resistance properties, transparency properties, heat resistance properties, water resistance properties, antistatic properties, and then, it is a material where the slipping properties of the surface are good (the coefficient of friction is low) and because of that it has good adhesive properties relative to the antireflective layer, the metal vapor deposition layer etc., that are formed on the surface of the plastic substrate material.

**Patent Assignee: Nikon Corporation**